(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年1月15日(15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/006321 A1

(51) 国際特許分類7:

H01L 21/31, 21/318, 21/205

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008552

(22) 国際出願日:

2003 年7 月4 日 (04.07.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

2002年7月8日 (08.07.2002) 特願2002-199122

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関 西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECH-NOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒600-8815 京都府 京都市 下京区中堂寺粟田 町93番地 Kyoto (JP).

- (71) 出願人(日本,米国を除く全ての指定国について): 有限会社魁半導体 (SAKIGAKE-SEMICONDUCTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒602-8136 京都府 京都市 上京区椹木町通黒門東入中御門横町584-1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および

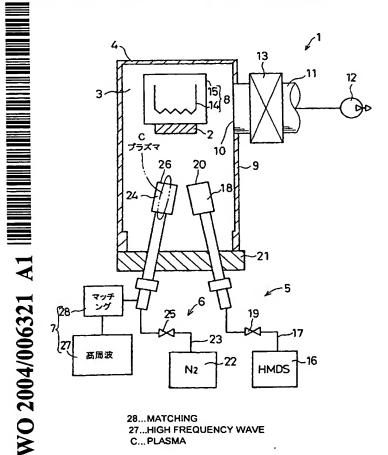
(57) 要約:

シリコン窒化膜を形成する。

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 貢士 (TAGUCHI, Kohshi) [JP/JP]; 〒606-8585 京都府 京都市 左京区松ヶ崎御所海道町 京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP). 吉本 昌広 (YOSHIMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒 606-8585 京都府 京都市 左京区松ヶ崎御所海道町 京 都工芸繊維大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西教 圭一郎, 外(SAIKYO,Keiichiro et al.); 〒541-0051 大阪府 大阪市 中央区備後町3丁目2番 6号 敷島ビル Osaka (JP).

[続葉有]

- (54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING NITRIDED SILICON FILM
- (54)発明の名称:シリコン窒化膜の形成方法および形成装置



28...MATCHING 27...HIGH FREQUENCY WAVE C...PLASMA

(57) Abstract: A method for forming a nitrided silicon film which comprises heating a substrate (2) placed in the inner space (3) of a treatment chamber (4) to a desired temperature, feeding a hexamethyl disilazane gas and a gas containing active species formed by the plasma exitation of an N2 gas to the treatment chamber (4) holding the substrate (2), to thereby deposit a reaction product formed by the reaction of the hexaalkyl disilazane gas with the above active species and form the nitrided The method allows the formation of a silicon film. nitrided silicon film being reduced in the contents of carbon and hydrogen with safety and good efficiency.



量の少ないシリコン窒化膜を、安全にかつ効率よ く形成することである。処理容器4の内部空間3に 収容された基板2を所望の温度に加熱し、ヘキサ メチルジシラザンガスと、N₂ガスをプラズマ励起 させて活性種の形成されたガスとを、基板2の収 容された処理容器4内に供給し、ヘキサアルキル ジシラザンガスと前述の活性種との反応によって 生成される反応生成物を、基板2上に堆積させて

本発明の目的は、炭素および水素含有

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。



明細書

シリコン窒化膜の形成方法および形成装置

【技術分野】

本発明は、たとえば集積回路基板の表面などに絶縁膜や保護膜として施されるシリコン窒化膜の形成方法および形成装置に関する。

【背景技術】

集積回路基板には、多くの電極が形成されるので電極間を絶縁するための絶縁膜、また大気中の水分などから回路を保護するための保護膜いわゆるパッシベーション膜が形成される。たとえば半導体集積回路基板の1種であるMOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) などでは、従来、シリコンウェハを熱酸化することによって形成されるシリコン酸化膜(SiO2)がゲート絶縁膜に用いられている。しかしながら、シリコン酸化膜は、緻密性に劣るので、異種材料を積層したとき、異種材料の構成元素が不純物としてシリコン酸化膜中を拡散し易く、不純物がシリコン酸化膜中を拡散して基板または電極に達することによって、半導体性能が阻害されるという問題がある。またシリコン酸化膜は、比誘電率が4.0程度であるので、たとえばMOSFETのゲート絶縁膜として使用されると、ゲート容量が小さくなるという問題がある。

このような問題点を解決する技術の一つに、シリコン酸化膜に代えてシリコン 窒化膜を用いる方法がある。シリコン窒化膜は、シリコン酸化膜に比較して緻密 性に優れるとともに比誘電率も7.5程度と高く、さらに耐湿性にも優れるので、 前述のシリコン酸化膜に代わる絶縁膜として適するばかりでなく、パッシベーション膜としても適している。

このようなシリコン窒化膜を基板上に形成する先行技術には、たとえばヘキサメチルジシラザンガスとアンモニアガスとを用いて基板上にシリコン窒化膜を熱化学気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)させるもの(特許文献1参照)、またモノシラン系化合物、有機シラン系化合物および窒素化合物からなる混合ガスに高周波電力を印加してプラズマ励起させ、これらの反応生成物としてシリコン窒化膜を基板上に堆積させるプラズマCVD(PECVD: Plasma



Enhanced CVD) によるもの (特許文献 2 参照) などがある。

前述の先行技術には、以下のような問題点がある。特許文献1の熱CVD法では、高温における化学反応によってシリコン窒化薄膜を形成するので、生産性をも考慮すると、反応ガスと基板とを900℃から1000℃以上の高い温度まで昇温しなければならない。たとえば基板が半導体集積回路基板などの場合、半導体には耐熱温度が700~800℃程度のものも含まれるので、熱CVD法では、シリコン窒化膜が形成されるけれども、半導体集積回路自体が損傷して使用に耐えないということが起こり得る。すなわち熱CVD法は、限られた種類の基板にしか適用することができないという問題がある。

特許文献2のPECVD法では、200~400℃程度の温度で薄膜形成が可能であるので、熱CVD法のように基板自体を熱損傷させる恐れはない。しかしながら、モノシラン系化合物、有機シラン系化合物および窒素化合物のすべてがプラズマ励起されるので、モノシラン系化合物が解離されて生じる水素(H)および有機シラン系化合物が解離されて生じる炭素(C)やHが、反応生成物の一部として基板上に堆積されるシリコン窒化膜中に取込まれる。シリコン窒化膜中に多量のHが含まれると、化学結合が不安定になるので、半導体基板製造のフォトリソグラフィ工程におけるたとえば湿式エッチング時のエッチング性が不安定になり、精度のよいパターニングができなくなるという問題がある。またシリコン窒化膜中に多量のCが含まれると、Cは膜に導電性を与えるので絶縁性能が低下し、絶縁膜としての使用に耐えなくなるという問題がある。

このような問題点のうち、少なくともシリコン窒化膜に対するCの含有を防止する技術に、モノシラン(SiH_4)、窒素(N_2)およびアンモニア(NH_3)の混合ガスを用い、PECVD法によって基板上にシリコン窒化膜を堆積させる方法がある。この方法によれば、原料ガスにCが含まれないので、シリコン窒化膜中にCが取込まれるという問題は解決される。しかしながら、モノシランは強い爆発性を有し大気中の酸素と触れただけで爆発するので、シリコン窒化膜の形成に一般的なPECVD装置を使用することができず、種々の付帯設備を設けて安全対策を講じた極めて高額なPECVD装置を使用しなければならないという



問題がある。また前述のようにモノシランは爆発性を有するので、シリコン窒化 膜の形成作業を行い得る者が、モノシランの取扱いに習熟した作業者のみに限定 されるという問題がある。

このような取扱いの難しいモノシランに代えて、取扱いの容易なヘキサメチルジシラザンを用いてシリコン炭窒化膜を形成するリモートプラズマシステムが提案されている(非特許文献1参照)。しかしながら、非特許文献1に開示される技術では、基本的にシリコン炭窒化膜を形成する技術であることから、形成された膜中におけるCの混入が不可避であり、さらに形成された膜の組成分析結果では、膜中にCH3も含まれることが開示されている。すなわち、非特許文献1のリモートプラズマシステムでは、ヘキサメチルジシラザンが、プラズマによって分解され、その構成元素であるCとHとが形成された膜中に混入する。

前述のように、Cは絶縁性能を低下させ、Hはエッチング性能を低下させるので、これらを形成膜中に含有する非特許文献1の提案する技術では、集積回路基板の絶縁性能および保護性能に優れたシリコン窒化膜を形成することができないという問題がある。

【特許文献1】

特開2001-23904号公報

【特許文献2】

特開平7-106256号公報

【非特許文献1】

畑中 (Hatanaka)、北村 (Kitamura)、ウィクラマナヤカ (S. Wickramanayaka)、中西 (Nakanishi)、ティシュコウスキー (J. Tyczkowsky), 「ヘキサメチルジシラザンを用いるSiCxNy膜のリモートプラズマ成長法 (Remote Plasma deposition of SiCxNy film using hexamethyldisilazane)」,シリコンカーバイドおよび関連材料に関する第6回国際会議予稿集 (Proc. of 6th Int. Conf. Silicon Carbide and Related Materials Kyoto, IOP Conf. Ser. No. 142), 1995年, p. 1055-1058

【発明の開示】



本発明の目的は、安全にかつ効率よく形成することができ、炭素および水素含 有量の少ないシリコン窒化膜の形成方法および形成装置を提供することである。

本発明は、基板を処理容器の内部空間に収容し、

前記基板の収容される前記処理容器内にヘキサアルキルジシラザン $\{(C_n H_{2n+1})_3 SiNHSi(C_n H_{2n+1})_3\}$ ガスとプラズマ励起された窒素化合物からなるガスとを供給し、

前記へキサアルキルジシラザンガスと前記プラズマ励起された窒素化合物からなるガスとの反応生成物を前記基板上に堆積させてシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法である。

本発明に従えば、処理容器内に収容される基板に、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないへキサアルキルジシラザンガスとを供給し、窒素化合物がプラズマ励起されて生じる活性種とヘキサアルキルジシラザンとが、基板付近において反応して生成される反応生成物を基板上に堆積させることによって、シリコン窒化膜が形成される。ここで、窒素化合物とは、N原子を構成原子として含む化合物のことをいい、N原子のみからなるN₂を含む。

基板付近における反応生成物が生成される領域の圧力よりも、窒素化合物がプラズマ励起される領域の圧力の方が、高くなるようにして、ヘキサアルキルジシラザンガスと、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスとを処理容器内へ供給することによって、シリコン窒化膜のシリコン(Si)供給源であるヘキサアルキルジシラザンは、プラズマ励起されることなく供給されるので、基板付近において窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とのエネルギ授受によって解離し、解離したSiが前述の活性種と反応して反応生成物となる。したがって、ヘキサアルキルジシラザンに含まれるCおよびHが過剰に活性化することがなく、基板上に堆積されたシリコン窒化膜に含有されるCおよびHの量を少なくすることができる。またヘキサアルキルジシラザンは、爆発性等の危険性を有することがないので、シリコン窒化膜の形成作業を安全に行うことができ、また取扱い作業者が限定されることがない。



また本発明は、前記基板は、室温~800℃に加熱されることを特徴とする。本発明に従えば、基板が室温~800℃に加熱されるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギ授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行われる。

また本発明は、前記へキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン $\{(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3\}$ であることを特徴とする。

本発明に従えば、ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン(以後、HMDSと略称する)である。HMDSは、爆発性を有することがなく、常温では液体であるけれども蒸気圧が高いので気化が容易であり、PECVD法に用いる原料として好適である。また金属に対する腐食性がないので、基板の配線等に用いられるアルミニウム(A1)や銅(Cu)などを腐食させることがなく、基板性能および基板寿命を損なうことがない。さらにたとえば半導体基板製造のフォトリソグラフィ工程において用いられるフォトレジストの密着性向上剤として工業的に生産されているので、入手が容易でありかつ安価である。

また本発明は、前記窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする。

本発明に従えば、プラズマ励起される窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか 1 種を含んで構成される。 N_2 および NH_3 は、入手が容易でありかつ安価であるので、本シリコン窒化膜の形成方法の汎用性を高めることができる。ここで N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか 1 種を含むガス構成とは、 N_2 および/または NH_3 を必須の構成要素として含み、さらに M_2 、 M_3 もの、 M_3 を必須の構成要素として含み、さらに M_3 を必須の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を、 M_4 を、 M_4 を必須の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を、 M_4 を必須の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を、 M_4 を必须の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を必須の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を、 M_4 を必須の構成要素として含み、さらに M_4 を、 M_4 を $M_$

また本発明は、基板の表面にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成装置であって、

前記基板を内部空間に収容する処理容器と、

前記処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス



供給手段と、

前記処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手 段と、

前記第2ガス供給手段に設けられ、前記処理容器の内部空間に供給される窒素 化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含むことを特徴と するシリコン窒化膜の形成装置である。

本発明に従えば、シリコン窒化膜の形成装置は、基板を内部空間に収容する処理容器と、処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含んで構成される。

シリコン窒化膜の形成装置では、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとが、基板の収容される処理容器内に供給され、窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンガスとの反応によって生成される反応生成物が基板上に堆積されることによって、シリコン窒化膜が形成される。このように、爆発性等の危険性のないヘキサアルキルジシラザンと、プラズマ励起させた窒素化合物とを用いることによって、安全性に優れ不所望な付帯設備を設けることのない安価な、かつ生産効率の高いシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

また本発明は、前記処理容器の内部空間にガスを供給する前記第2ガス供給手 段のガス供給部は、オリフィス構造を有することを特徴とする。

本発明に従えば、前記第2ガス供給手段のガス供給部は、オリフィス構造を有するので、ガス供給部の圧力が処理容器の内部空間の圧力よりも高くなるように構成される。したがって、第1ガス供給手段から処理容器の内部空間に供給されたヘキサアルキルジシラザンガスの圧力は、オリフィス構造のガス供給部から供給されている窒素化合物からなるガスの圧力よりも低いので、ヘキサアルキルジシラザンガスが内部空間から第2ガス供給手段へ逆流することが防止される。

一方、プラズマ励起手段は、第2ガス供給手段に設けられるので、第2ガス供



給手段へ逆流することの無いへキサアルキルジシラザンガスがプラズマ励起手段によって解離されることが防止される。このことによって、ヘキサアルキルジシラザンガスを構成するCやHが、シリコン窒化膜に混入することが抑制され、集積回路基板の絶縁性能および保護性能に優れたシリコン窒化膜を作製することが可能になる。

また本発明は、前記基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられることを特徴とする。

本発明に従えば、基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられる。加熱手段によって、基板をたとえば室温~800℃に加熱することができるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギ授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行えるシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

また本発明は、前記へキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) であり、前記窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする。

本発明に従えば、シリコン室化膜の形成装置に供給されるヘキサアルキルジシラザンは、HMDSであり、窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種である。HMDSおよび N_2 または NH_3 のように工業的に生産されて入手が容易な反応ガスを用いることができるので、汎用性の高いシリコン窒化膜の形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図1は、本発明の実施の一形態であるシリコン窒化膜の形成装置1の構成を簡略化して示す図である。

図2は、第2ガス供給手段6の第2噴射ノズル部分の拡大図である。

図3は、シリコン窒化膜の形成装置1を用いて基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明するフローチャートである。



図4は、XPSによるシリコン窒化膜中のSiの分析結果を示す図である。

図5は、XPSによるシリコン窒化膜中のNの分析結果を示す図である。

図6は、FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果を示す図である。

図7は、XPSによるシリコン窒化膜中のCの分析結果を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

図1は、本発明の実施の一形態であるシリコン窒化膜の形成装置1の構成を簡略化して示す図である。シリコン窒化膜の形成装置1は、基板2を内部空間3に収容する処理容器4と、処理容器4の内部空間3にHMDSガスを供給する第1ガス供給手段5と、処理容器4の内部空間3にN2ガスを供給する第2ガス供給手段6と、第2ガス供給手段6に設けられ処理容器4の内部空間3に供給されるN2ガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段7と、基板2を加熱する加熱手段8とを含む。

処理容器 4 は、たとえばステンレス鋼などからなる略直方体形状を有する中空の気密性を備えるチャンバーである。処理容器 4 の一方の側壁部 9 には、内部空間 3 を排気するための排気口 1 0 が形成され、排気口 1 0 には排気管路 1 1 が接続され、排気管路 1 1 の排気口 1 0 側と反対側の先端には真空ポンプ 1 2 (ターボモレキュラーポンプ)が接続される。排気管路 1 1 の真空ポンプ 1 2 と処理容器 4 の排気口 1 0 との間には、シャッタ 1 3 が設けられる。シャッタ 1 3 を開き、真空ポンプ 1 2 を動作させることによって、内部空間 3 を排気し低圧にすることができる。またシャッタ 1 3 を閉じることによって、処理容器 4 の内部空間 3 を密閉空間にすることができる。なお図 1 では省略されているけれども、処理容器 4 には、基板 2 を内部空間 3 に出入させることの可能な開閉自在な扉が設けられる。

処理容器4の内部空間3に収容されるシリコン窒化膜を形成するべき基板2は、たとえばシリコンウェハに回路の形成されるシリコン基板である。基板2を加熱する加熱手段8は、ヒータ14と、ヒータ14で発生される熱を基板2に伝導する熱伝導部材15と、ヒータ14に電力を供給するとともに電力供給のON-O



FF制御を行う図示しない制御電源とを含む。ヒータ14は、ニクロム線などの抵抗発熱材料が用いられる。熱伝導部材15に接するように、前述の基板2が装着され、熱伝導部材15を介してヒータ14によって、基板2が室温~800℃の所望の温度に加熱される。

制御電源は、たとえば予め定められる動作プログラムに従う通電時間制御によって基板2の温度制御を行うように構成されてもよく、またたとえば熱伝導部材15の基板2が装着される付近に温度検出器を設け、温度検出器の検出出力を制御電源に入力してON-OFFをフィードバック制御するように構成されてもよい。

本実施の形態では、シリコン窒化膜のシリコン(Si)源として、ヘキサアルキルジシラザン $\{(C_nH_{2n+1})_3\}$ の1種であるHMDS $\{(CH_3)_3\}$ SiNHSi $(C_nH_{2n+1})_3\}$ の1種であるHMDS $\{(CH_3)_3\}$ が用いられる。HMDSを処理容器 4 の内部空間 3 に供給する第1 ガス供給手段 5 は、HMDSを貯留するHMDS供給源1 6 と、HMDS供給源1 6 から処理容器 4 に供給されるHMDS ガスの流路である第1 管路1 7 と、第1 管路1 7 のガス流方向下流側の端部に接続されて内部空間 3 に収容される基板 2 付近にHMDS ガスを噴射するように設けられる第1 噴射ノズル1 8 と、HMDS供給源1 6 と第1 噴射ノズル1 8 との間の第1 管路1 7 に設けられHMDS ガスの圧力と流量とを調整する圧力流量調整弁1 9 とを含んで構成される。

HMDS供給源16は、たとえばボンベ状の密閉容器であり、内部には液状のHMDSが貯留され、密閉容器内の液面上に形成される空間には気化し蒸気圧に達するHMDSガスが存在する状態である。第1噴射ノズル18は、噴射孔20が基板2を臨み、噴射孔20から噴射されるHMDSガスが基板2付近に供給されるように処理容器4を構成するフランジ状の底板21に固設される。HMDSガスは、圧力流量調整弁19を開くことによって、前述の真空ポンプ12によって排気されて低圧状態にある内部空間3に吸引される形で、第1噴射ノズル18から基板2付近に向けて噴射供給される。HMDSガスの供給流量は、圧力流量調整弁19の開度によって調整される。



なお本実施の形態では、HMDSはその高い蒸気圧を利用してHMDS供給源 16内で気化したHMDSガスが処理容器 4内に吸引される形で供給されるように構成されるけれども、これに限定されることなく、HMDS供給源 16にたとえば窒素 (N_2) ガスを吹込んでバブリングを生じさせ、吹込んだ N_2 ガスをキャリアガスとしてHMDSガスを処理容器 4 内に供給するように構成されてもよい。

本実施の形態では、シリコン窒化膜の窒素(N)源である窒素化合物としてN $_2$ ガスが用いられる。N $_2$ ガスを処理容器 4 の内部空間 3 に供給する第 2 ガス供給手段 6 は、N $_2$ ガスを貯留するN $_2$ 供給源 2 2 と、N $_2$ 供給源 2 2 から処理容器 4 に供給されるN $_2$ ガスの流路である第 2 管路 2 3 と、第 2 管路 2 3 のガス流方向下流側の端部に接続されて内部空間 3 に収容される基板 2 付近にN $_2$ ガスを噴射するように設けられる第 2 噴射ノズル 2 4 と、N $_2$ 供給源 2 2 と第 2 噴射ノズル 2 4 との間の第 2 管路 2 3 に設けられN $_2$ ガスの圧力と流量とを調整する圧力流量調整弁 2 5 とを含んで構成される。

図 2 は、第 2 ガス供給手段 6 の第 2 噴射ノズル 2 4 部分の拡大図である。図 2 に示すように、第 2 ガス供給手段 6 のガス供給部である第 2 噴射ノズル 2 4 は、オリフィス構造を有する。第 2 噴射ノズル 2 4 の基板 2 を臨む先端部 2 4 a に形成される噴射孔 2 6 は、第 2 噴射ノズル 2 4 から流体である N_2 ガスを噴出させる孔、すなわちオリフィスである。第 2 噴射ノズル 2 4 は、処理容器 4 の内部空間 3 に N_2 ガスを供給する噴射孔 2 6 であるオリフィス部の圧力が、処理容器 4 の内部空間 3 の圧力、すなわち第 1 ガス供給手段 5 から内部空間 3 に供給された HMD S の圧力よりも高くなるように構成される。

この第2噴射ノズル24の第2管路23に接続される側の端部付近には、プラ



ズマ励起手段7が接続される。プラズマ励起手段7は、高周波発振器27と、マッチングユニット28とを含んで構成される。プラズマ励起手段7には誘動結合型R. F. セルが設けられ、プラズマ励起手段7による高周波電圧を、第2噴射ノズル24に設けられるヘリカルアンテナ29に印加することによって、第2噴射ノズル24中を流過する N_2 ガスがプラズマ励起されて活性種(図2中では N_2 で表記)が形成される。したがって、第2噴射ノズル24の噴射孔26から噴射されて基板2付近に供給される N_2 ガスは、正確にはプラズマ励起されて形成される活性種を含むガスのことである。

前述のように、第1 ガス供給手段5 から内部空間3 に供給されたHMDSの圧力は、オリフィス構造を有する第2 噴射ノズル2 4 から供給されている活性種を含む N_2 ガスの圧力よりも低いので、HMDS ガスが内部空間3 から第2 噴射ノズル2 4 内へ逆流することが防止される。したがって、HMDS ガスは、プラズマ励起手段7 による励起や解離を生じることがない。

第1噴射ノズル18から基板2付近に供給されるHMDSは、第2噴射ノズル24から基板2付近に供給されるプラズマ励起されて形成される活性種からエネルギを受取って解離する。HMDSの解離によって形成されるSiが、さらに活性種と反応し、反応生成物が基板2の表面に堆積されてシリコン窒化膜が形成される。HMDSは、活性種からエネルギを与えられて解離するのであって、直接プラズマ励起されて解離するものではないので、HMDSの解離によって生じるCおよびHは、過剰に活性化することがない。

このようにシリコン窒化膜の形成装置1は、シリコン窒化膜の構成要素の一方であるN源のみをプラズマ励起させて供給し、シリコン窒化膜の構成要素の他方であるSi源のHMDSをプラズマ励起させることなく供給できるという特徴を有する。

一般的なPECVD装置では、処理容器内に一対の電極を備えて処理容器内で 放電するので、処理容器内に供給された N_2 ガス、 NH_3 ガスおよびHMDSが 共にプラズマ励起される。したがって、シリコン窒化膜の堆積効率はよいけれど も、HMDSもプラズマ励起されてしまうので、SiとともにCおよびHも同様



に活性化し、活性種との反応生成物として基板2の表面に堆積される。このようにして形成されるシリコン窒化膜は、CおよびHによって汚染されることになり、膜性能の低下を生じる。

しかしながら、本発明のシリコン窒化膜の形成装置 1 では、前述のようにプラズマ励起された N 源と、プラズマ励起されない S i 源である HMD S とを分離して個別に供給することができるので、HMD S に含まれる C および H の活性化が抑制され、反応生成物として形成されるシリコン窒化膜中の C および H 含有量の低減が実現される。また N 源である N $_2$ ガスをプラズマ励起させるけれども、 S i 源である HMD S をプラズマ励起させないので、 N 源と S i 源との両者をプラズマ励起させる場合に比べて若干シリコン窒化膜の堆積効率は低下するものの、熱 C V D 法に比べると高い堆積効率が維持される。

図3は、シリコン窒化膜の形成装置1を用いて基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明するフローチャートである。図3を参照して基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明する。

ステップa1のスタートでは、シリコン窒化膜の形成装置1を準備するとともに、第1および第2ガス供給手段5,6には、HMDSおよび N_2 ガスが準備されている状態である。ステップa2では、基板2を、処理容器4の内部空間3に搬入し、熱伝導部材15の予め定められる位置に装着する。ステップa3では、



シャッタ13を開き真空ポンプ12を動作させて、処理容器4内を排気する。シャッタ13の開口度によって処理容器4内の真空度を調整し、予め定められる圧力にする。

ステップ a 4では、基板 2 を加熱手段 8 によって予め定められる温度に加熱する。基板 2 の加熱は、HMD S ガスおよび N_2 ガスの供給される前に行われてもよい。ステップ a 5 では、第 2 ガス供給手段 6 によって、処理容器 4 内にプラズマ励起手段 7 でプラズマ励起された N_2 ガスを供給する。ここで、 N_2 ガスは、より正確にはプラズマ励起されて形成される活性種を含むガスである。ステップ a 6 では、第 1 ガス供給手段 5 によって、処理容器 4 内にHMD S ガスを供給する。

ステップ a 7では、予め求められたシリコン窒化膜の堆積厚みと処理時間との関係に基づいて設定される時間が経過するまで、基板 2 の加熱とHMD S ガスおよび N_2 ガスの供給とを継続し、HMD S ガスとプラズマ励起によって形成される活性種との反応生成物を、基板 2 の表面に堆積させてシリコン窒化膜を形成する。ステップ a 8 では、処理容器 4 内へのHMD S ガスの供給を停止する。ステップ a 9 では、処理容器 4 内への N_2 ガスの供給を停止する。ステップ a 1 0 では、前述の設定される時間が経過した後、基板 2 の加熱を停止して冷却する。

ステップ a 1 1 では、前述の図1における図示が省略されているけれども、たとえば処理容器4に設けられる大気開放弁を開放して処理容器4内の圧力を大気圧に調整する。ステップ a 1 2 では、処理容器4から基板2を搬出してステップ a 1 3 に進み一連のシリコン窒化膜の形成動作を終了する。

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

シリコン窒化膜の形成装置 1 を準備し、シリコン窒化膜の S i 源に HMD S を 用い、N 源に N 2 ガスを用いて、シリコンウェハの基板上にシリコン窒化膜を形成した。シリコン窒化膜形成に用いた条件をまとめて表 1 に示す。なお、形成装置 1 に備わる処理容器 4 の内部空間 3 の容積は大略 1 0 0 0 1 (リットル)であった。



【表1】

処理容器内の圧力	1×10 ⁻⁷ Torr	
(真空排気時)	(約1.3×10 ⁻⁵ Pa)	
HMDSガス流量	Sガス流量 1.0mL/min	
N ₂ ガス流量	N ₂ ガス流量 1.0mL/min	
シリコンウェハの加熱温度	ェハの加熱温度 700℃	
高周波発振電力	2 5 0 W	
発振周波数	13.56MHz	

表1に示す条件にて、HMDSガスと、N₂ガスがプラズマ励起されて形成された活性種との反応生成物を、3hour継続してシリコンウェハ上に堆積させてシリコン窒化膜を形成した。形成されたシリコン窒化膜の組成を、XPS(Xray Photoelectron Spectroscopy)およびフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR: Fourier Transform Infra Red)にて測定した。またシリコン窒化膜の比誘電率をインピーダンス計(WAYNEKERR社製; Precision Component Analyzer 6 4 2 5)で測定し、屈折率をエリプソメーター(溝尻光学工業所社製; DVA-FL型)で測定した。

図4はXPSによるシリコン窒化膜中のSiの分析結果を示す図であり、図5はXPSによるシリコン窒化膜中のNの分析結果を示す図である。図4中のライン31に明らかなように、Siの存在を示す結合エネルギにおいて明瞭なピークが認められた。同様に図5中のライン32に明らかなように、Nの存在を示す結合エネルギにおいて明瞭なピークが認められた。このことから、シリコンウェハ上に形成された膜中には、SiおよびNの含有されること、すなわちシリコン窒化膜の形成されていることが確認された。

図6は、FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果を示す図である。FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果は、横軸に波数、縦軸に透過率をとって示され、図6中にライン33で示すスペクトルが、分析結果である。スペクトルか



ら、シリコン窒化膜には、Si-Nの結合の存在が確認された。またスペクトルからごくわずかながらHの取込まれていることが確認された。一方C-Hは、FT-IRの検出限界以下であった。膜中にC-Hを含むと、非常に不安定になり、膜特性の経時変化を起こしやすくなる。また膜密度の緻密性も失われる。本方法により堆積されたシリコン窒化膜は、緻密で経時変化が起こりにくい膜であると考えられる。

図7は、XPSによるシリコン窒化膜中のC(炭素)の分析結果を示す図である。図7中のライン34に示すように、Cが観測されなかったことから、膜中へのCの混入は少ない。

シリコン窒化膜の比誘電率は、7.6であり、他の絶縁皮膜たとえばシリコン酸化膜の比誘電率:4に比べて優れた値であった。屈折率は、 $1.8\sim2.0$ であった。シリコン窒化膜形成時におけるHMDSガスの流量と N_2 ガスの流量と N_2 ガスの流量との比を調整することによって、シリコン窒化膜 S_i と N_i との組成比を調整し、ある程度屈折率を制御することができる。このように所望の屈折率を有するシリコン窒化膜を形成することによって、たとえば導波路を形成する光学素子などへの利用可能性が期待できる。

以上に述べたように本実施の形態では、シリコン窒化膜のSi源にHMDSが用いられるけれども、これに限定されることなく、ヘキサアルキルジシラザンに属する他の有機シラン系化合物が用いられてもよい。また窒素化合物には、 N_2 が用いられるけれども、これに限定されることなく、 NH_3 が用いられてもよく、さらに N_2 および/または HN_3 に加え、 H_2 , He, Ar, Xe, Ne などからなる群より選択される1種以上のガスを含むように構成されてもよい。またプラズマ励起手段7には、高周波電界を印加して放電する手段が用いられるけれども、これに限定されることなく、他の手段であってもよい。また基板2は、加熱手段8によって加熱されるように構成されるけれども、基板2は加熱されない構成であってもよい。但しシリコン窒化膜の堆積効率を少しでも向上する観点からは、加熱する方が好ましい。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな



形態で実施できる。従って、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

【産業上の利用可能性】

本発明によれば、処理容器内に収容される基板に、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとを供給し、窒素化合物がプラズマ励起されて生じる活性種とヘキサアルキルジシラザンとが、基板付近において反応して生成される反応生成物を基板上に堆積させることによって、シリコン窒化膜が形成される。

このように、シリコン窒化膜のSi供給源であるヘキサアルキルジシラザンは、プラズマ励起されることなく供給されるので、基板付近において窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とのエネルギ授受によって解離し、解離したSiが前述の活性種と反応して反応生成物となる。したがって、ヘキサアルキルジシラザンに含まれるCおよびHが過剰に活性化することがなく、基板上に堆積されたシリコン窒化膜に含有されるCおよびHの量を少なくすることができる。またヘキサアルキルジシラザンは、爆発性等の危険性を有することがないので、シリコン窒化膜の形成作業を安全に行うことができ、取扱い作業者の限定されることがない。

また本発明によれば、基板が室温~800℃に加熱されるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギ授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行われる。

また本発明によれば、ヘキサアルキルジシラザンは、HMDSである。HMDSは、爆発性を有することがなく、常温では液体であるけれども蒸気圧が高いので気化が容易であり、PECVD法に用いる原料として好適である。また金属に対する腐食性がないので、基板の配線等に用いられるA1やCuなどを腐食させることがなく、基板性能および基板寿命を損なうことがない。さらにたとえば半っ



導体基板製造のフォトリソグラフィ工程において用いられるフォトレジストの密 着性向上剤として工業的に生産されているので、入手が容易でありかつ安価であ る。

また本発明によれば、プラズマ励起される窒素化合物は、 N_2 または N_1 のうち少なくともいずれか 1 種を含むガス構成である。 N_2 および N_1 は、入手が容易でありかつ安価であるので、本シリコン窒化膜の形成方法の汎用性を高めることができる。

また本発明によれば、シリコン窒化膜の形成装置は、基板を内部空間に収容する処理容器と、処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含んで構成される。

シリコン窒化膜の形成装置では、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとが、基板の収容される処理容器内に供給され、窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンガスとの反応によって生成される反応生成物が基板上に堆積されることによって、シリコン窒化膜が形成される。このように、爆発性等の危険性のないヘキサアルキルジシラザンと、プラズマ励起させた窒素化合物とを用いることによって、安全性に優れ不所望な付帯設備を設けることのない安価な、かつ生産効率の高いシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

また本発明によれば、前記第2ガス供給手段のガス供給部は、オリフィス構造を有するので、ガス供給部の圧力が処理容器の内部空間の圧力よりも高くなるように構成される。したがって、第1ガス供給手段から処理容器の内部空間に供給されたヘキサアルキルジシラザンガスの圧力は、オリフィス構造のガス供給部から供給されている窒素化合物からなるガスの圧力よりも低いので、ヘキサアルキルジシラザンガスが内部空間から第2ガス供給手段へ逆流することが防止される。

一方、プラズマ励起手段は、第2ガス供給手段に設けられるので、第2ガス供給手段へ逆流することの無いヘキサアルキルジシラザンガスがプラズマ励起手段



によって解離されることが防止される。このことによって、ヘキサアルキルジシラザンガスを構成するCやHが、シリコン窒化膜に混入することが抑制され、集積回路基板の絶縁性能および保護性能に優れたシリコン窒化膜を作製することが可能になる。

また本発明によれば、基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられる。加熱手段によって、基板をたとえば室温~800℃に加熱することができるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギ授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行えるシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

また本発明によれば、シリコン窒化膜の形成装置に供給されるヘキサアルキルジシラザンは、HMDSであり、窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種である。HMDSおよび N_2 または NH_3 のように工業的に生産されて入手が容易な反応ガスを用いることができるので、汎用性の高いシリコン窒化膜の形成装置が提供される。



請求の範囲

1. 基板を処理容器の内部空間に収容し、

前記基板の収容される前記処理容器内にヘキサアルキルジシラザン $\{(C_n H_{2n+1})_3 SiNHSi(C_n H_{2n+1})_3 \}$ ガスとプラズマ励起された窒素化合物からなるガスとを供給し、

前記へキサアルキルジシラザンガスと前記プラズマ励起された窒素化合物からなるガスとの反応生成物を前記基板上に堆積させてシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法。

2. 前記基板は、

室温~800℃に加熱されることを特徴とする請求項1記載のシリコン窒化膜の形成方法。

3. 前記ヘキサアルキルジシラザンは、

ヘキサメチルジシラザン $\{(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3\}$ であることを特徴とする請求項1または2記載のシリコン窒化膜の形成方法。

4. 前記窒素化合物は、

 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載のシリコン窒化膜の形成方法。

5. 基板の表面にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成装置であって、

前記基板を内部空間に収容する処理容器と、

前記処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス 供給手段と、

前記処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手 段と、

前記第2ガス供給手段に設けられ、前記処理容器の内部空間に供給される窒素 化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含むことを特徴と するシリコン窒化膜の形成装置。

6. 前記処理容器の内部空間にガスを供給する前記第2ガス供給手段のガス供



給部は、オリフィス構造を有することを特徴とするシリコン窒化膜の形成装置。

- 7. 前記基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられることを特徴とする請求項5または6記載のシリコン窒化膜の形成装置。
 - 8. 前記ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザンであり、

前記室素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする請求項 $5\sim7$ のいずれかに記載のシリコン窒化膜の形成装置。

FI G. 1 13 12 15] 8 プラズマ 10 26 20 9ر 24 マッチ ング 19 -23 高周波 -22 HMDS N2

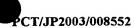
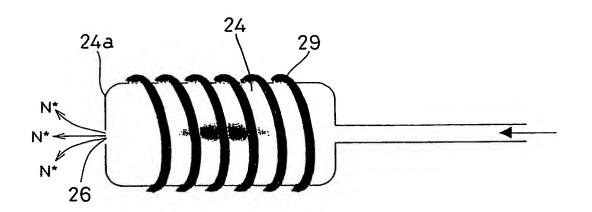
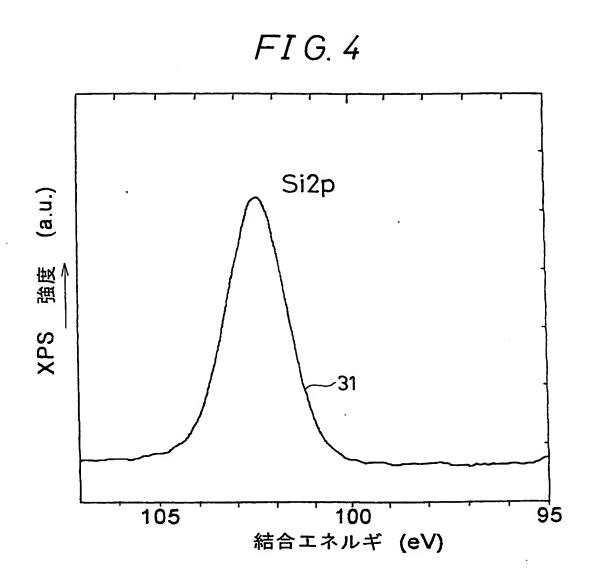


FIG. 2







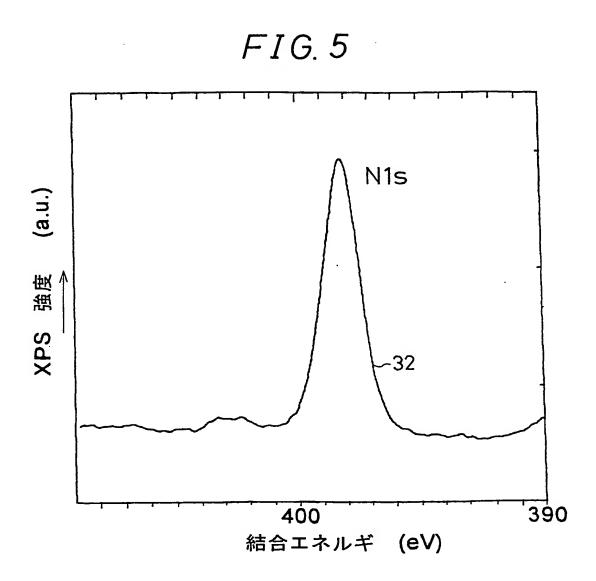
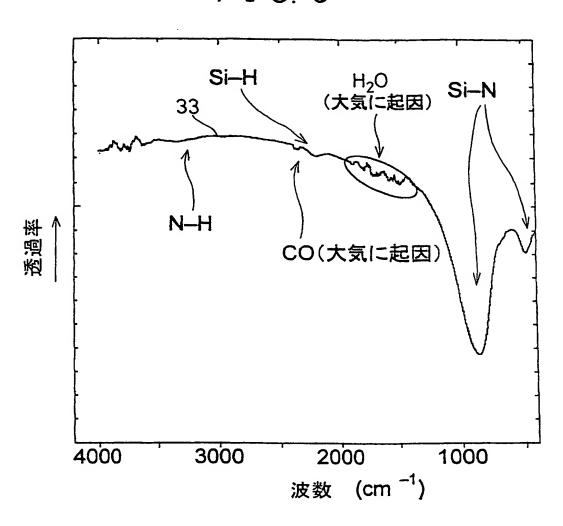
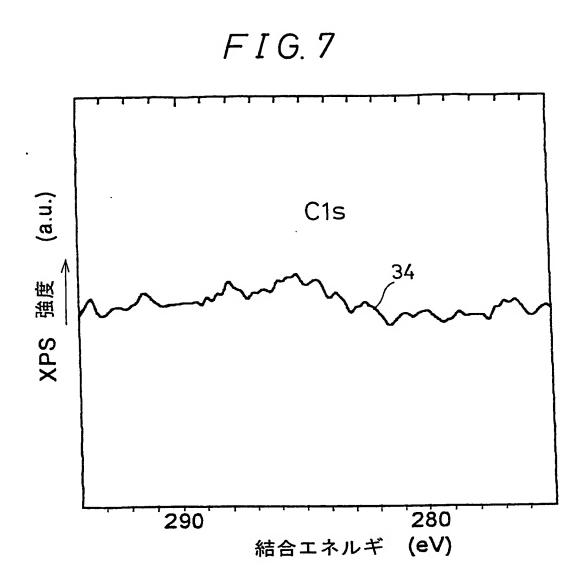


FIG. 6







International application No.
PCT/JP03/08552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L21/31, 21/318, 21/205						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L21/31, 21/312-21/318, 21/205						
Jitsu	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922–1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996–2003					
		of data base and, where practicable, sear	rch terms used)			
Electionic d	Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	JP 5-263255 A (Hitachi Elect: Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Fig. 1 (Family: none)	ronics Engineering	1-8			
Y	EP 300447 A2 (HITACHI, LTD.) 05 October, 2001 (05.10.01), Column 18, line 27 to column & JP 1-123077 A & US	1-8				
A	JP 9-41147 A (Canon Inc.), 10 February, 1997 (10.02.97), (Family: none)		1-8			
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	<u> </u>			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date and not in conflict with the application but cite understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention car considered novel or cannot be considered to involve an invention car special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search O8 September, 2003 (08.09.03) "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cite understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention car considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention car considered to involve an inventive step when the document combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search 24 September, 2003 (24.09.03)			the application but cited to derlying the invention claimed invention cannot be ered to involve an inventive e claimed invention cannot be ep when the document is h documents, such in skilled in the art family			
Name and r	nailing address of the ISA/	Authorized officer				
	nnese Patent Office					
1	1.	Telephone No.				

発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) A.

Int. Cl' H01L21/31, 21/318, 21/205

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01L21/31, 21/312 - 21/318, 21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP 5-263255 A(日立電子エンジニアリング株式会社) 1993.10.12,特許請求の範囲,図1	1-8
	(ファミリーなし)	
Y	EP 300447 A2 (HITACHI, LTD.) 2001.10.05,第18欄第27行一第19欄第14行,	1-8
	図13	
1	& JP 1-123077 A	
	& US 5021114 A	

X C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に官及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.03

国際調査報告の発送日

24,09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区 設が 関三丁目 4番3号 特許庁審査官(権限のある職員) 田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469



国際出願番号 P-1/JP03/08552

	四次侧互权口				
C (続き). 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する					
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するとき	関連する 請求の範囲の番号			
A	JP 9-41147 A (キャノン树 1997. 02. 10		1-8		
	·		·		
		_			